



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 14 681 A 1**

51 Int. Cl. 7:
H 01 M 8/02

21 Aktenzeichen: 199 14 681.0
22 Anmeldetag: 31. 3. 1999
43 Offenlegungstag: 5. 10. 2000

DE 199 14 681 A 1

71 Anmelder:
Müller, Jörg, Prof. Dr.-Ing., 21073 Hamburg, DE;
Mex, Laurent, Dipl.-Phys., 21073 Hamburg, DE

72 Erfinder:
gleich Anmelder

56 Entgegenhaltungen:

DE	198 33 064 A1
DE	197 18 687 A1
DE	196 44 628 A1
DE	196 24 887 A1
DE	43 29 819 A1
DE	41 04 841 A1
DE	39 07 485 A1
US	57 50 013 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik

57 Die Erfindung betrifft eine miniaturisierte PEM-(Polymer-Elektrolyt-Membran)-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik, die mit Hilfe von Dünnschichtverfahren, insbesondere der Plasmapolymerisation zur Herstellung der ionenleitenden Membran sowie von Plasma-CVD-Verfahren zur Erzeugung leitfähiger poröser und mit Katalysatoren dotierten Kontaktschichten, vorzugsweise in einer Silizium-Glas-Technik aufgebaut wird. Diese Struktur eröffnet auch einfache Möglichkeiten zur Parallel- und Reihenverschaltung der Zellen sowie zur Brennstoff-Zu- und Abfuhr.

DE 199 14 681 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine miniaturisierte PEM-(Polymer-Elektrolyt-Membran)-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik, die mit Hilfe von Dünnschichtverfahren, insbesondere der Plasmapolymersation zur Herstellung der ionenleitenden Membran sowie von Plasma-CVD-Verfahren zur Erzeugung leitfähiger poröser und mit Katalysatoren dotierter Kontaktschichten, vorzugsweise in einer Silizium-Glas-Technik aufgebaut wird. Eine solche Struktur erlaubt aufgrund der Kompatibilität mit üblichen Mikrosystemen nicht nur prinzipiell eine Integration in solche Mikrosysteme, infolge der hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit des Siliziums sowie der erprobten, hermetisch dichten Verbindungstechnik von Silizium-Glas durch anodisches Bonden und die Möglichkeit, Silizium durch trocken- und naßchemische Verfahren kostengünstig, reproduzierbar und mit hoher Genauigkeit zu strukturieren und mit Dünnschichtverfahren zu kombinieren, eröffnet diese Technik auch eine einfache Möglichkeiten zur Parallel- und Reihen-Verschaltung sowie zur Brennstoff-Zu- und Abfuhr.

Gegenwärtig werden Brennstoffzellen, insbesondere PEM-Zellen, realisiert auf der Basis von Schichtstapeln aus der ionenleitenden Membran, eingebettet zwischen zwei mit Katalysatoren beschichteten porösen Graphitelektroden, die durch Bleche mit Kanälen zur Brennstoffzufuhr abgeschlossen werden. Während auf diese Weise eine Reihenschaltung von Zellen mit nicht unerheblichem Material- und Montage-Aufwand möglich ist (US 5,858,569), ist eine Reihenschaltung zwar grundsätzlich möglich und auch inzwischen realisiert (z. B. DE 44 43 945 C1, DE 195 02 391 C1), allerdings ohne die möglichen technologischen Lösungen integrierter Systeme etwa aus der Mikrosystemtechnik nutzen zu können.

In dieser Erfindung werden die Vorteile der Mikrosystemtechnologie, einer Kombination von Silizium-Mikrostrukturierungstechniken, Dünnschichtverfahren, Glasätztechniken sowie der Aufbau- und Verbindungstechnik von Silizium-Glas-Verbindungen kombiniert, um damit ein in einer Ebene liegendes, beliebig parallel und in Reihe verschaltbares Brennstoffzellensystem aufzubauen.

Ein solches System, wie es beispielhaft in **Abb. 1** dargestellt ist besteht aus einem z. B. n-leitenden Siliziumsubstrat **1** mit einer durch Epitaxie oder Diffusion erzeugten p-leitenden dünnen Deckschicht **2**. Im Bereich der Fläche der Brennstoffzelle **3** ist das n-leitende Substrat z. B. durch eine naßchemische richtungsbevorzugende Ätze bis zur p-dotierten Schicht selektiv entfernt, die p-leitende Schicht ist dort **4** durch entsprechende Ätzverfahren porös gemacht. Auf dieser Membran ist eine ebenfalls poröse und wie anderswo beschrieben mit Katalysatormetallen dotierte Graphitschicht **5**, z. B. in einem Plasma-CVD-Verfahren zwischen Elektroden aus Katalysatormetall, abgeschieden. Die Membran **6** wird ebenfalls in einem plasmaunterstützten Verfahren, einem Plasmapolymersationsverfahren, durch Kopolymerisation aus z. B. einer teflon-artigen Matrix mit integrierten Ionenleiterketten, z. B. Phosphor- oder Schwefelsäure-Gruppen, abgeschieden. Daran schließt sich wiederum eine Schicht aus porösem mit Katalysatormetallen dotierten Graphit **7** an. Werden die untere Graphitschicht **5** sowie die Membran **6** entsprechend **Abb. 1** strukturiert, so läßt sich durch entsprechende Strukturierung der oberen Graphitschicht **7** eine direkte Verschaltung der Zellen in Reihe erreichen. Zur Minimierung des Reihenwiderstandes werden die einzelnen Zellen gemäß **Abb. 2** vorzugsweise als schmale Steifen ausgeführt. Außerdem können die nicht notwendigerweise porösen Bereiche außerhalb der aktiven Bereiche der Zelle mit zusätzlichen Metallisierungen **8**, in Dünnschichttechnik realisiert,

versehen werden.

Die Zufuhr der Brennstoffe erfolgt über Kapillaren **9** in Hohlräume **10**, die in dem Silizium im thermischen Ausdehnungskoeffizienten angepaßte Glassubstrat **11** (Tempax, Pyrex) z. B. naßchemisch eingebracht werden. Die Glassubstrate werden z. B. durch anodisches Bonden auf das Silizium-Substrat hermetisch dicht angeschlossen.

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit und geringen Wärmekapazität des Siliziums und der geringen Wärmeleitung im Glas erreicht eine solche Zelle schnell ihre Betriebstemperatur, ohne daß ihre Umgebung wesentlich davon beeinflusst wird.

Patentansprüche

1. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf mit Hilfe von Ätzverfahren der Mikrosystemtechnik erzeugten porösen Membranen in einem Siliziumsubstrat mit Hilfe von Dünnschichtverfahren ein kompletter Zellaufbau von Brennstoffzellen realisiert wird, der eine plasmapolymersierte Membran sowie zwei mit Katalysatormetallen dotierte poröse Graphitschichten umfaßt, Elemente zur Verschaltung solcher parallel erzeugter Strukturen enthält und mit Hilfe einer Glas-Silizium-Verbindungstechnik auch die räumlich getrennte und gleichmäßige Zufuhr der Brennstoffe von beiden Seiten her ermöglicht.
2. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitende Polymermembran durch Co-Polymerisation von fluorcarbon-basierenden Präkursoren und ionenleitenden Gruppen realisiert wird.
3. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dafür vorzugsweise Fluoräthen und Vinylphosphon-Säure verwendet wird.
4. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der porösen dotierten Graphitschichten vorzugsweise eine Plasmaabscheidung im Regime der Gasphasenreaktionen zwischen mit Katalysatormetallen bedeckten Platten erfolgt.
5. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatormetalle vorzugsweise Pt und Pt-Ru verwendet werden.
6. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur galvanischen Trennung der Einzelzellen in der Ebene ein pn-Übergang im Silizium verwendet wird.
7. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dieser pn-Übergang durch Epitaxie oder Diffusion erzeugt wird.
8. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der porösen leitfähigen Membran eine Siliziumätzung genutzt wird.
9. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der dünnen Membran eine richtungsbevorzugende Ätzung eingesetzt wird, die am pn-Übergang stoppt.
10. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle nach beiden Seiten durch Glassubstrate abgedeckt wird.

11. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in diese Glassubstrate Vertiefungen zur Gasführung und Verteilung eingezäht werden.
12. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gläser durch anodisches Bonden mit dem Silizium hermetisch verbunden werden. 5
13. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzufuhr durch seitliche Öffnungen im Glas erfolgt, in die vorzugsweise Kapillaren eingefügt werden. 10
14. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellen streifenförmig ausgebildet werden. 15
15. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Zellen in Reihe und parallel verschaltet werden können. 20
16. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Kontaktierung für eine Reihenverschaltung entlang der Breitseiten der Zellen erfolgt.
17. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Kontaktierung zur Parallelschaltung entlang der Schmalseiten erfolgt. 25
18. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zur elektrischen Verbindung strukturierte dünne Schichten verwendet werden. 30
19. PEM-Brennstoffzelle in Mikrosystemtechnik nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Verschließen verwendete Glas dem Silizium im Ausdehnungskoeffizienten angepaßt ist. 35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

**Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle in
Mikrosystemtechnik**

Zeichnungen

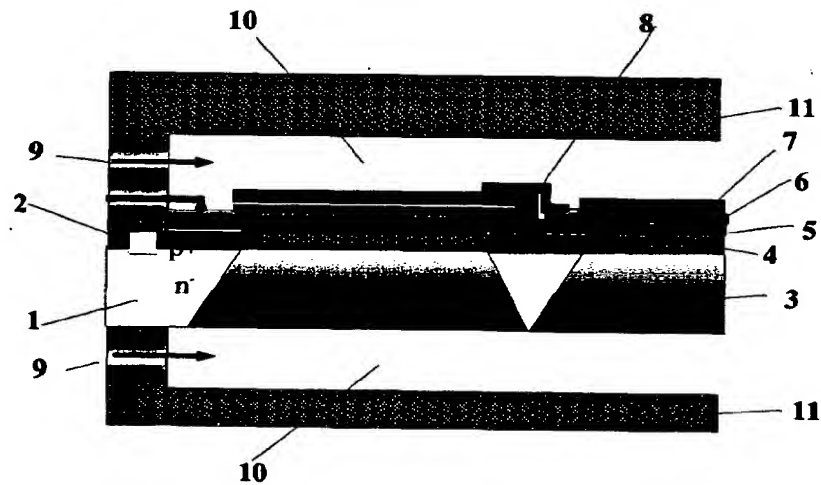


Abbildung 1

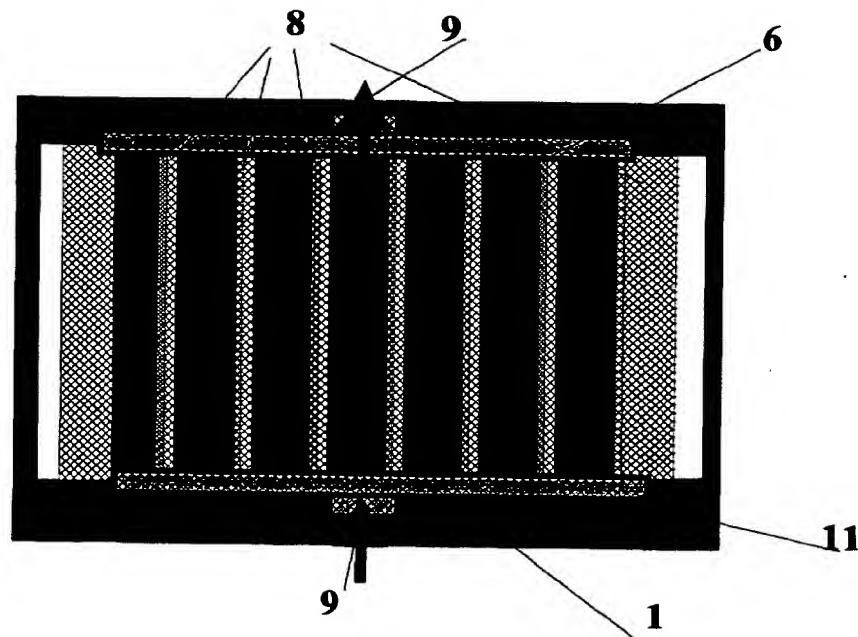


Abbildung 2